



製工程で装置内部の壁面への付着、あるいは製品及び副生物への混入等により損失する可能性が大きく、そのためこれら溶解パラジウムは分離、精製工程に送られる前に分離回収する必要がある。

このような高価なパラジウム以外にも、助触媒として好適に使用される銅または鉄の塩及びアルカリまたはアルカリ土類の塩についても、同様なことが言える。

そこで、本発明者らは、微量の溶解パラジウムを効率よく分離回収し、該反応に繰り返し使用し得る方法を提供すべく、検討を加えた結果、上記の酸化的カルボニル化反応の反応液を、加熱ないし減圧下にて処理しアルコール及び反応で生成した水の大部分を除くとともに、反応液中に溶解しているパラジウム化合物をあらかじめまたはあらたに添加した炭素質担体に吸着せしめることにより、上記目的を達成しうることを見出し、本発明に到達した。

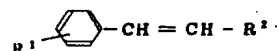
すなわち、本発明によれば、パラジウム金属またはその化合物の存在下に、スチレン類を脂肪族

アルコール、一酸化炭素及び酸素と反応させて佳皮酸エステル類を製造するに際して、反応させて得た反応液中の脂肪族アルコール及び水の少なくとも一部を蒸留することによつて除去し、かつ反応液中のパラジウム金属またはその化合物を炭素質担体に吸着せしめて分別、分離回収することによつて佳皮酸エステルが得られる。

本発明において、上記のアルコール及び水を蒸留させる効果は非常に大きく、それによつて、触媒成分の大部分を固体として回収できるという現象を見出したわけであり、反応液を未処理のまま、いきなり分別回収する方法に比べて、格段の触媒成分の回収率の向上を可能ならしめるものである。

次に、本発明を詳細に説明する。

本発明方法において好適に使用される原料は一般式



(式中、 $R^1$ は水素、ハロゲン、炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数1～4のアルコ

キシ基を被わし、 $R^2$ は水素または炭素原子数1～6のアルキル基を被わす。)で示されるスチレン類、炭素原子数1～4の脂肪族アルコール、一酸化炭素及び酸素である。

スチレン類としては、具体的にスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -クロルスチレン、 $\beta$ -メチル- $p$ -イソプロピルスチレン、 $\beta$ -アミルスチレン等があげられる。

炭素原子数1～4の脂肪族アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、 $n$ -ブタノール、 $i$ -ブタノール等があげられるが、アセタール、ケタール、カルボン酸のオルトエステル、ジアルコキシシクロアルカン、オルトホウ酸エステル等の反応系内で解離して上記のアルコールを放出し得る化合物を用いることもできる。

炭素の一つである一酸化炭素及び酸素は純粋な状態で使用することもできるが、酸素、アルゴン等の不活性ガスで希釈して爆発の危険から逃げる必要がある。

本発明方法による反応は、(a)パラジウム金属またはその化合物の存在下、より好適にはさらに、(b)銅塩または鉄塩及び(c)アルカリ金属塩、またはアルカリ土類金属塩、(ただし、(b)及び(c)の塩のうちの一方はハロゲン化物である)の存在下で、炭素質担体を懸濁させた系で行なわれる。

触媒のパラジウムとしては、パラジウム黒、担体付き金属パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム等の0価のパラジウム錯体、塩化パラジウム、硝酸パラジウム等の2価のパラジウムの無機塩、酢酸パラジウム、安息香類パラジウム等の2価のパラジウムのカルボン酸塩、ビス(アセチルアセテート)パラジウム、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム等の2価パラジウム錯体があげられる。

これらのパラジウムを担体に担持せしめて用いる場合には、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、マグネシア、チタニア、珪藻土、活性炭、グラファイト、炭酸バリウム、炭酸カルシウム等が担体として使用される。

明塩または鉄塩としては、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩等の有機カルボン酸塩、塩化第二銅等のハロゲン化合物等があげられる。

また、アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩としては、例えば、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化バリウム等のハロゲン化合物、あるいは酢酸バリウム等の有機カルボン酸塩、炭酸塩、水酸化物等があげられる。

これら触媒として使用する三成分の混合比率について述べると、まず、パラジウム金属またはその化合物と銅または鉄の塩との原子比は1対1～5,000、より好ましくは1対10～500の範囲になるように使用するのが適当である。また、銅または鉄の塩とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩とのモル比は1対0.01～100、より好ましくは1対0.1～10の範囲になるように使用するのが適当である。

さらに、本発明の反応を実施するうえで、他の触媒成分として有機酸を添加してもよい。有機酸

としては酢酸、プロピオン酸、酪酸等の脂肪族カルボン酸あるいは安息香酸のような芳香族カルボン酸が挙げられるが、脂肪族カルボン酸、特に酢酸が好ましい。有機酸の使用量はパラジウム金属あるいはパラジウム化合物1モルに対し1～50,000倍モル、さらに1～5,000倍モルの範囲がより好ましい。

本発明における炭素質担体の代表例としてはヤシ殻、果実殻、木炭、石炭、その他の炭素源を有する種々の原料を炭化、付着した多孔質の表面積が100 m<sup>2</sup>/g以上の微晶質炭素の形態のものが好ましく、通常触媒担体として使用されている一般的な活性炭があげられる。

これら活性炭は使用の前に乾燥あるいは硝酸処理等の適当な処理を加えて使うこともできる。その他に、カーボンブラックまたはこれを成形したマクロポアを有する炭素質担体等も使用できる。

パラジウムを吸着した炭素質担体は該反応液との分離が容易に戸別等の操作で行なわれる。炭素質担体に吸着されるパラジウム量は反応速度、反

応器の大きさ、吸着効率の観点から、担体に対し0.01～5.0 wt %程度が好ましい。

本発明方法による反応を実施する場合、あらかじめ炭素質担体にパラジウム金属またはその化合物を吸着担持させた形態の触媒を用いるか、あるいは反応器内に炭素質担体を共存させて反応を行なうか、あるいはまた反応させて得た反応液中に新たに炭素質担体を加えて処理を行うことも可能である。反応溶媒は特に使用しなくても支障はないが、場合により操作を円滑に行なうためには適当な不活性溶媒を使用することができる。たとえば、エーテル類、ケトン類、エステル類、芳香族炭化水素類、アミド類、尿素類、カーボネート類等が挙げられる。

反応温度の選択については、反応温度を高めることにより、桂皮酸エステル類の収率を向上させることができるが、あまり高くすると、ステレンの重合等の副反応の生起により、桂皮酸エステル類の選択率が低下するので、通常は常温～200℃、より好ましくは60～160℃の範囲内の反応

温度が適当である。

本発明により得られる炭素質担体を含む反応液には微量のパラジウムおよびかなりの銅または鉄の塩とアルカリまたはアルカリ土類金属の塩が溶解している。

そこで、本発明の最も特徴的な操作であるアルコール及び反応で生成した水の蒸留分離の工程が必要となる。この蒸留操作はアルコール及び水の大部分あるいは全量を除くために必要な温度において減圧下で行なうことができる。このようにしてアルコール及び水を除いた炭素質担体を含む反応液中には、上記触媒種はほとんど溶解しておらず、固形物として沈殿している。

この活性炭含有固形物は一般の戸別分離の操作により反応液から完全に分離することは容易である。分離された固形物は、そのままあるいはなんらかの処理を行なった後、再にも本発明の酸化カルボニル化反応用の触媒として使用することが可能である。なお、有機酸を使用する場合は、有機酸の沸点にもよるが、アルコール、水等と共に蒸

留分離することが好ましい。

これらの反応及び分離回収工程は回分式にても、また連続的流通式にても可能である。

触媒を除いた反応液に対しては蒸留、抽出等の通常の方法を採用することにより、桂皮酸エステル類を分離取得することができる。

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例によつて本発明の範囲は制限されるものではない。

#### 実施例 1

磁気誘導回転式攪拌器、通流冷却器、ガス導入管、液抜き出し管を備えた内容積 300 ml のテフロン内筒式ハステロイ C 製オートクレーブに活性炭担持パラジウム (2 % Pd/A.C.) を Pd として 0.5 mmol、酢酸第二銅 2.0 mmol、塩化バリウム 2.0 mmol、スチレン 70 ml 及びメタノール 30 ml を充填し、窒素/酸素/一酸化炭素の混合気体 (85.5/5.2/9.3 の容量比) を導入して反応系内の圧力を 20 kg/cm<sup>2</sup> G とし、この圧力に保持したまま反応器出口ガス流速 19.8 NL/hr で混合気

体を流通させながら、反応温度を 120°C に保つて 5 時間反応を行なった。反応終了後、ガスの流通を止め、オートクレーブを冷却後、ガスをバージしてから触媒を含む全反応液をとり出した。この触媒を含む反応液を 300 ml 三ツロフラスコに移し、60°C で減圧下で蒸留を行ない、反応液中に含まれているメタノール及び水の大部分を除いた。この蒸留済み反応液を室温で戸越し、固体分と液体分とに分離し、その液体分中に溶解しているパラジウム、銅、塩素イオンの含有量を原子吸光分析及び化学分析により測定した。

その結果、パラジウム 1.1 ppm、銅 1152 ppm、塩素イオン 67 ppm が溶解しており、逆に活性炭を含む固体分中への仕込み触媒量基準の回収率はパラジウム 99.8 %、銅 92.2 %、塩素イオン 99.6 % であつた。なお、この反応では桂皮酸メチルが 184.9 mmol 生成していた。

#### 実施例 2

実施例 1 と同一のオートクレーブに 2 % Pd/A.C. を Pd として 0.5 mmol、酢酸第二銅 2.0 mmol、

塩化バリウム 2.0 mmol、スチレン 70 ml 及びメタノール 30 ml を充填し、窒素/酸素/一酸化炭素の混合気体 (86.9/5.9/7.2 の容量比) を導入して反応系内の圧力を 20 kg/cm<sup>2</sup> G とし、この圧力に保持したまま、反応器出口ガス流速 82.0 NL/hr で混合気体を流通させながら、反応温度を 120°C に保つて 1 時間半反応を行なった。オートクレーブより取り出した触媒を含む反応液を 60°C、減圧下で蒸留し、メタノール及び水の大部分を除き、原子吸光及び化学分析を行なったところ、活性炭を含む固体分中への仕込み触媒量基準の回収率はパラジウム 99.2 %、銅 93.6 %、バリウム 97.8 %、塩素イオン 97.7 % であつた。なお、この反応では桂皮酸メチルが 208.0 mmol 生成していた。

#### 実施例 3

実施例 1 と同一のオートクレーブに 2 % Pd/A.C. を Pd として 0.5 mmol、酢酸第二銅 2.0 mmol、塩化バリウム 2.0 mmol、スチレン 30 ml およびメタノール 70 ml を充填し、窒素/酸素/一酸

化炭素の混合気体 (84.2/5.3/10.5 の容量比) を導入して反応系内の圧力を 20 kg/cm<sup>2</sup> G とし、この圧力に保持したまま、反応器出口ガス流速 38.1 NL/hr で混合気体を流通させながら反応温度を 120°C に保つて、2 時間反応を行なった。オートクレーブより取り出した触媒を含む反応液を 60°C 減圧下で蒸留し、メタノール及び水の大部分を除き、原子吸光及び化学分析を行なったところ、活性炭を含む固体分中への仕込み触媒量基準の回収率はパラジウム 99.8 %、銅 97.0 %、バリウム 99.6 %、塩素イオン 99.9 % であつた。なお、この反応では桂皮酸メチルが 190.3 mmol 生成していた。

#### 比較例 1

実施例 2 と同一のオートクレーブで同一の触媒反応条件にて反応を行なつて得た触媒を含む反応液をそのまま蒸留することなく、室温にて戸越し、固体分と液体分に分離し、分析を行なったところ、活性炭を含む固体分中への仕込み触媒量基準の回収率はパラジウム 96.3 %、銅 66.2 %、バリウム

56.1%, 塩素イオン77.7%であつた。

比較例2

実施例3と同一のオートクレーブで同一の触媒  
反応条件にて反応を行なつて得た触媒を含む反応  
液をそのまま蒸留することなく、室温にて戸過し、  
固体分と液体分に分離し、分析を行なつたところ、  
活性炭を含む固体分中への仕込み触媒量基準の回  
収率はパラジウム98.3%、銅80.2%、バリウム  
75.9%、塩素イオン88.2%であつた。

特許出願人 三菱化成工業株式会社  
代理人 白 川 義 直

60 23 16 30  
260 000 43 22

<p>86-004322/01 E14 MITSUBISHI CHEM IND KK 11 28.04.84-JP-087241 (18.78.85) C07-c-57/56 C07-c-69/61 *J6 0231-630-A Recovering palladium cpds. from crude cinnamole(s) - synthesised from styrene(s), aliphatic alcohol(s) carbon monoxide and oxygen C86-001923</p>	<p>E(10-G2A) N(2-F)</p>
<p>Prod. of a cinnamate comprises reacting a styrene, an aliphatic alcohol, carbon monoxide and oxygen in presence of palladium metal or palladium cpd. The novelty is that at least a part of the aliphatic alcohol and water in the reaction mixt. are removed by distillation; and palladium metal or cpd. is recovered by adsorption on carbon which is then filtered off from the reaction mixture.</p> <p><u>ADVANTAGE</u> Palladium metal and/or cpd. can be recovered practically completely. Average recovery of palladium is above 99.2%, c.f. 96-98 in the prior art.</p> <p><u>MORE SPECIFICALLY</u> Palladium metal is used together with (a) cupric or ferric salt(s) (e.g. carboxylic acid salt or halide and (b) alkali metal or alkaline earth metal salt as catalyst.</p>	<p>Palladium metal and/or cpd. is dissolved in the reaction mixture at 10-1000 ppm. Carbon (typically active carbon) is used as carrier of catalyst or added to the reaction mixture after reaction: components of the catalyst are adsorbed on the C. Aliphatic alcohol(s) and water are distilled off from the reaction mixture, after which the content of dissolved catalytic components in the reaction mixt. is practically zero. Finally, carbon on which catalyst components are adsorbed is filtered off. (5ppw129DAHdwgNo0/0).</p> <p>J60231630-A</p>